21) 鈴木秀次； 固体物論, 9 (1974), 409.
22) 鈴木秀次； 日本金属学会会報, 13 (1974) 773.

ガラス転移と融解（転位モデル）

東大理　二 宮 敏 行

液体を非常に多くの転位を含む結晶と見る立場（転位モデル）は，歴史的には決して新しくはないが，最近，また，新しい目で見られつつある。このモデルの基本的立場は固相線に近い領域では液体は固体とあまり異らない密度を持っており，そのようなところでは，原子の結合のずれを起こす運動は転位の動きという形で起こるのが最も容易であると考えるところにある。また，1）転位を含むことにより long range order はこわれるが short range order は残される。 2）原子の運動は転位の運動およびフォノンの形で行われ，前者は物質の shear flow と結びつく，3）転位には正負のものがあるため plasma 的である，などの特長がある。

ここでは，転位を含む結晶の free energy から融解の条件を与え，次に，液体中の原子の拡散，液体の構造が凍結されたと考えられるガラスの比熱が転位モデルによりどのように解釈されるかについて述べる。

まず，液体の free energy であるが，格子の非調和性を考えると，膨脹により格子振動数，弾性定数が変わるので， free energy を与える際に膨脹を explicit に考慮して行くと，3n ケの転位を含む系について（単位体積あたり）

$$F = \frac{1}{2}\mu\ \epsilon^2 + 3nE_d + 3\{N - \frac{n}{b}\}\ kT\ell n\frac{\hbar\omega}{kT}$$

$$+ \frac{3n}{b}kT\ell n\frac{\alpha\hbar\omega}{kT} + F_b$$

となる。ここで第一項は格子の一様な膨脹 ϵ によるエネルギー増加（簡単のため bulk modulus と shear modulus を等しいとした），第二項は転位のエネルギーで

$$E_d = \frac{\mu b^2}{4\pi} \ell n \frac{r_d}{W} + \text{core energy}$$

$$W : \text{core の幅}, \quad r_d^2 = \frac{1}{n},$$

第三項はフォノンによるエネルギー，第四は転位の振動によるもので平均の振動数を $\alpha\omega$ とした。格子ポテンシャルの非調和項を Grüneisen const. γ で表わすと

$$\omega = \omega_0 (1 - \gamma \varepsilon), \quad \mu = \mu_0 (1 - 2\gamma \varepsilon)$$

また $b = b_0 (1 + \frac{1}{3} \varepsilon)$

である。第五項は転位の活性化運動で張り出す（bow out）分からの寄与で $F_b \sim 3n^{1/2}$ $kT \exp(-E_b / kT)$ で与えられるが，他の項に比べて小さいので，ここでは以後無視しよう。転位エネルギーの ε 依存性は，近似的に

$$-\frac{dE_d}{d\varepsilon} \sim \frac{1}{3} \mu_0 b_0^2$$

で与えられるので，$\partial F / \partial \varepsilon = 0$ から

$$\varepsilon \sim \frac{3NkT\gamma}{\mu_0} + n b_0^2$$

また free energy は

$$F \simeq 3NkT \ell n \frac{\hbar \omega_0}{kT} - \frac{1}{2\mu_0} (3NkT\gamma)^2 + 3nE_d(\varepsilon = 0) - \frac{1}{2} \mu_0 n^2 b_0^4 - 3nb_0^2 (NkT\gamma) + \frac{3n}{b} kT \ell n \alpha$$

となる。転位の密度 n には上限があると考え，$n b_0^2 \sim 0.1$ また $E_d \sim \mu_0 b_0^2 / 4\pi$，

$\alpha \sim 1/5$ とすると，融点 T_m は

$$\frac{N k T_m}{\mu_0} \sim 0.02$$

で与えられる。上の転位エネルギーは少し小さく見積られていることを考えると，実験値 0.03 との一致は悪くない。

さて，液体中では，原子は振動的な動きと拡散的な運動を行なう。後者は転位の運動に伴なって起きると考えよう。長さ L の転位 segment が ν_d の頻度で random に熱運動（jump の距離：ℓ）しているとすると，それに伴ない原子は

$$D_a = \frac{\pi}{6} \ell^2 b^2 n \nu_d$$

なる拡散係数を持つ。一方，液体の粘性係数 η は転位の運動により

$$\eta^{-1} = \frac{n b^2 L}{kT} \nu_d \ell^2$$

で与えられ，

$$\frac{\eta D_a b}{kT} = \frac{\pi}{6(L/b)}$$

という関係が得られる。この値は，A_r，N_e，金属などについて 0.1～0.2 であり，これから L/b ～（3～5）となるが，これは $n b_0^2 \sim 0.1$ と consistent である。また，金属などについて $\eta \sim 10^{-2}$ であるので，転位の jump frequency $\nu_d \sim (10^{11}$ $10^{12})$ となる。

次に，液体状態が凍結されたと考えられるガラスの熱的性質を考える。ガラス物質の比熱として特徴的なものに，10K 近傍での excess specific heat と呼ばれるものと，1K 以下の anomalus specific heat（T に linear）と呼ばれるものがある。前者については，GeO_2 の場合，C_v/T^3 vs. T plot で 10K に peak が現われるが，Einstein oscillator として，振動数 50K，個数 3×10^{21} cm^{-3} となるが，これは 3×10^{14} の密度の転位網の熱振動によるものと考えられる。さらに，ガラス状

態が転位密度一定の状態とすると，この peak の高さは peak 温度の逆3乗に比例し，また，音速から求めた低温での Debye 比熱に比例することが期待されるが，この関係は GeO_2，SiO_2，glycerol，PS，PMMA について，ほぼ満されているようである（実験データは Zeller and Pohl，Phys. Rev. B4（1971）2029）。

1K 以下の anomalus specific heat については，最近の GeO_2 についての測定によれば（Jeapes et al.，Phil. Mag. 29（1974）803），X線的にみて結晶化されて excess specific heat が消えても，anomalus specific heat は残っていることを考えると，転位分布の不均一さにより消えにくい部分からの寄与であることを suggest しているのかも知れない。

融解現象の統計理論

名大工　中野藤生

矢野　武*

ポテンシァル関数 $\phi(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)$ によって表わされる分子間力の作用し合うN個の分子の体系を融解現象に関連して統計力学的に論ずる。そのために状態和

$$Z=\int\cdots\int d^3\mathbf{r}_1\cdots d^3\mathbf{r}_N\ \exp\left[\sum_i\eta(\mathbf{r}_i)-\frac{1}{kT}\sum_{i<j}^{N}\phi(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)\right] \quad (1)$$

を作る。これから汎関数微分

$$\rho(\mathbf{r})=\frac{\delta}{\delta\eta(\mathbf{r})}\ \ell n\ Z \quad (2)$$

によって点 $\mathbf{r}$ における密度 $\rho(\mathbf{r})$ が求められる。[1] $\int d^3\mathbf{r}\ \eta(\mathbf{r})=0$ であるように，$\eta(\mathbf{r})$ を定めておくと，

---

*）　現在，富士通